

気相法による酢酸繊維素の製造研究 (第10報)

三酢酸セルロース皮膜の結晶化度の測定

鈴木 公宏^{**}・藤岡 太一^{***}・木戸猪一郎^{*}

Studies on the Vapour Phase Acetylation of Cellulose (X)

Determination of Crystallinity of Cellulose Triacetate Film

Kimihiko SUZUKI, Taichi FUJIOKA, Ichiro KIDO

The cellulose triacetate which was made by the vapour phase method with ZnCl_2 catalyser, has almost 100 mol % of acetylation degree, and its film shows the characteristic mechanical properties due to the crystallinity based on its molecular symmetry and stiffness. The crystallinity should be determined.

The triacetate film was drawn and heat-treated. Its density was measured by the density gradient tube method of benzene- CCl_4 , and its degree of crystallinity was determined from X-ray diffraction intensity curve by the Sakurada-Nukushina's method. A curve which contacts with minimum points of X-ray diffraction curves on various azimuths, was obtained and the area contained in this curve was measured. This area corresponded to the amorphous portion of the sample.

when the triacetate film was drawn, its density increased with drawing ratio, especially until drawing ratio 1.5.

The density and the degree of crystallinity increased with temperature at of the heat treatment above 180 °C.

The crystallinity of the film of drawing ratio 2.0 without heat-treatment was 30 %, but increased up to 50 % by heat-treatment at 280 °C.

A linear relationship was observed between the density and the degree of crystallinity of 30-50 % range, and the density of perfect crystalline or amorphous part of the sample was obtained by extrapolation of this straight line. These density values showed good agreement with those in literature.

緒 言

気相酢化法のような繊維状酢化でつくられたトリアセテートは酢化度が100モル%に近く、その分子対称性により皮膜や繊維は結晶性であり、特異な機械的性質を現わす¹⁾。

高分子物質の結晶化度の測定方法には密度から求める方法、X線回折強度曲線から求める方法などがあり、これらの方法でトリアセテート皮膜の結晶化度の測定を試みた。従来トリアセテートの結晶性に関してはかなりの文献があるが²⁾⁻⁶⁾、トリアセテート皮膜の延伸、熱処理した場合の結晶化度の測定についてはあまり文献を見ない。

我々は密度を密度勾配管法により、また結晶化度をX線回折強度曲線から求めた。トリアセテートは完全非晶質の試料が得られないから、非晶質に関する実験を基礎として結晶化度を求める方法を応用出来ない。桜田一温品⁷⁾はP.V.A繊維、セルロース繊維などの配向した試料について結晶化度を求める方法を見出しているが、我々はこの方法をトリアセテート皮膜に適用して結晶化度の測定を行い、さらに密度と結晶化度との関係を求めた。

* 教授 ** 助手 *** 卒論学生 (繊維染料学科)

実 験 方 法

(1) トリアセート試料及び皮膜の調製

トリアセート試料は常法どおり、次のようにして作製した。精製リンターを4% ZnCl_2 を含む氷酢酸で25℃、16時間前処理後、1.5倍まで遠心分離機で脱液し、無水酢酸を底部に入れた細口瓶内のステンレス金網上に前処理リンターをのせて瓶中に懸垂させ、容器の気圧を50 mmHgにしてから密封し、80℃、7hr 気相酢化した。このトリアセート試料は酢化度99.7 mol%, 重合度362であった。

皮膜の調製は、上記トリアセート試料の4gをメチレンクロライド100ccに溶解、濾過後、 CaCl_2 デシケーター中の水銀パット上に浮べたガラス板上に流涎して製膜した。次にこれを真空乾燥器中で10 mmHg、55℃で16時間乾燥し厚さ約30μの皮膜を作った。

(2) 延伸、熱処理

上記トリアセート皮膜を巾10mm長さ30mmに切断して延伸機に取付け、メチレンクロライド45:メタノール55(容積比)の混合膨潤剤中で所定倍率に膨潤延伸し、延伸後充分減圧乾燥した。

熱処理は熱風循環式電気定温乾燥器を使用し、両端固定熱処理を行った。熱処理時間は160℃、180℃は6分、200℃、220℃は3分、240℃、260℃は1分、280℃は30秒であり、これはその温度における最適熱処理時間で密度の測定から実験的に求めたものである。

(3) 密度の測定

高分子物質の密度の測定には浮沈法、比重秤法、密度勾配管法等があるが、我々は精度が高く測定が容易で、時間的変化の測定が出来る密度勾配管法⁸⁾を採用した。トリアセート試料の密度測定用液体としてはトルエン-四塩化炭素、ベンゼン-四塩化炭素の組合せが考えられるが、予備実験の結果、ベンゼン-四塩化炭素の組合せの方が測定試料の密度の時間的変化が少なく良好な結果を得るので、ベンゼン-四塩化炭素を採用した。

(a) 密度勾配管の作製⁹⁾ 密度勾配管作製法には色々な方法があるが、例えば第1図のような装置において、図のA、Bのフラスコに四塩化炭素とベンゼンとの組合せによる密度の異なった溶液を入れ、(A:小さい密度の溶液、B:大きい密度の溶液) AからBへ u_1 の速さで流入させ、混合槽Bで直ちによく混合しながら密度勾配管へ u_2 の速さで流入させる。この場合

Aの液体の密度: φ_1

Bの液体の密度: φ_2^0 (時間 $t=0$ のとき)

Bの液体の密度: φ_2 (時間 $t=t$ のとき)

Bの液体の体積: V_2^0 (時間 $t=0$ のとき)

Bの液体の体積: V_2 (時間 $t=t$ のとき)

密度測定管の液体の体積: V

とすると

$$V_2 \varphi_2 = u_1 \varphi_1 t - u_2 \varphi_2 t + V_2^0 \varphi_2^0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{dV_2}{dt} = u_1 - u_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{u_1 (\varphi_1 - \varphi_2)}{V_2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

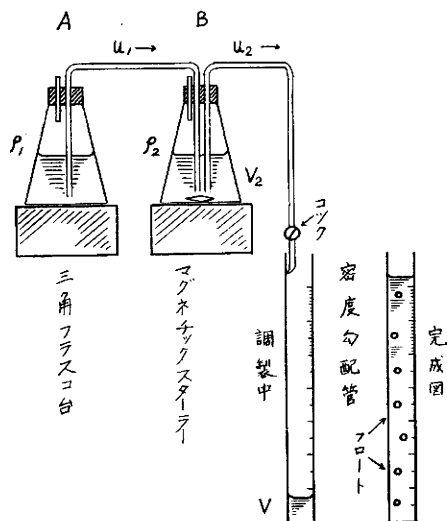


Fig. 1. Apparatus for preparing the density gradient tube.

$$: V_2 = u_1 t - u_2 t + V_2^0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varphi_2^0 - \varphi_1} = \left[\frac{(u_1 - u_2)t + V_2^0}{V_2^0} \right] \frac{u_1}{u_2 - u_1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$u_2 = 2u_1$ のとき (5) 式は

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 - \left(\frac{\varphi_2^0 - \varphi_1}{V_2^0} \right) V \quad \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式によると φ_2 と V との関係は直線である。

それで密度既知のガラス製フロート密度勾配管に投入して、フロートの停止位置を密度に対して図示すると密度勾配曲線が得られる。

フロートの停止位置と密度との関係が直線となるためには上述のように $u_2 = 2u_1$ とすることが必要であり、すなわち A の液面と B の液面との高さの相対的位置が常に一定し保たれるように流入速度を調節しなければならない。

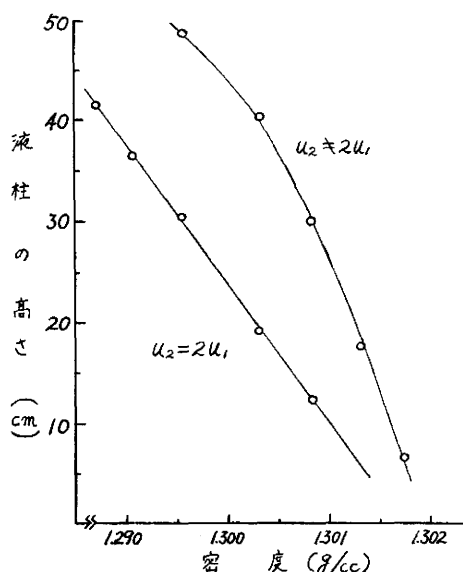


Fig. 2. Density gradient curves obtained when $u_2 = 2u_1$ and $u_2 \neq 2u_1$.

(b) 密度勾配図 以上の密度勾配管の作製を実際に行った場合、 $u_2 = 2u_1$ のときと $u_2 \neq 2u_1$ のときとの 25°C の密度勾配図を第2図に示した。これから明らかなように $u_2 = 2u_1$ のときは直線となり、 $u_2 \neq 2u_1$ のときは曲線となることがわかる。

(c) 密度の測定法 このようにして作製した密度勾配管は、一定温度 25°C においては約3週間位安定で、密度勾配曲線に変化は認められなかった。試料の密度の測定は次のように行った。 55°C 、 10 mmHg で充分真空乾燥した試料を直ちに密度勾配管の中に投入し、沈降したのちの停止位置の測定は管に刻んだ目盛の試料中央の位置に対応する値を読み、密度勾配曲線図から密度を求めた。

(4) X線写真及びX線回折強度曲線

X線装置としては島津製自記X線分析装置(6X-1)を用いた。

X線源は 50KV 、 10mA 、Cu対陰極、Niフィルターによった。またX線写真は試料—フィルム間 31 mm で 1 hr の露出によった。また回折強度曲線は試料透過X線により、方位角 φ が $0^\circ \sim 90^\circ$ の間で、回折角 $2\theta = 4^\circ \sim 42^\circ$ について、 1 min につき 1° の速さで回折強度曲線を描かせた。そして計数管の自然計数、空気の散乱、試料による吸収などについて補正を行った。また非干渉性散乱の補正は Hermans¹⁰⁾ の方法を用いて行った。

試料としては約 30μ の皮膜を数枚重ね合わせ、酢酸ビニールの希薄メタノール溶液を接着剤として、直鋸ワクを用いて圧着成型し真空乾燥して作製した¹¹⁾ この試料の厚さは約 350μ になるようにした。

実験結果及び考察

(1) 密度勾配管における試料密度の時間的变化

密度測定において試料の位置が平衡に達する時間を知るために、未延伸皮膜の各種熱処理した試料について実験を行い、その結果を第3図に示した。それによると平衡値に達する時間は熱処理試料においては約 30 min である。しかし比較的低温の 160°C で熱処理した試料の密度は時間と共に

わづか上昇する。ところが無熱処理試料では約2時間で密度は最低値を示し、次に次第に密度が増大し、約70時間後には260°C熱処理試料の密度に近づくが平衡値には達しなかった。このことは無熱処理皮膜には密度測定用液体が浸透し易く、最初はそれによって歪が除かれて非晶化の程度が増すため密度が低下するが液の組成がベンゼン-四塩化炭素の二成分系であるため、トリアセテートと親和性の大きい液体の撰択的浸透によって密度が、時間と共にほぼ直線的に増大すると考えられる。このような場合には最初密度が減少するので時間0(試料投入後0.5hrを経たとき)に外捜した値を試料の密度とした。

これに反して熱処理試料は結晶化や表面の緻密化によって液体が浸透しにくいために密度の時間的変化がないものと考えられる。

(2) 密度に及ぼす延伸の影響

延伸に伴う密度の変化を知るために、1.25倍、1.75倍、2.00倍、2.25倍と延伸した無熱処理試料の密度の時間的変化を延伸倍率に対して図示すると第4図のようになった。これによると延伸倍率と共に密度の増大することが分るが、密度測定時間が3日間にも及ぶと全ての試料の密度は時間と共に増大し、かつ延伸倍率に無関係な値に変化してくる。しかし外捜された測定の最初の値を真の密度とするならば、この密度は0~1.5倍延伸において時間と共に急激に増大し、1.50~2.25倍延伸においてはほとんど増大しないことが分る。そして密度の時間的変化に対する延伸の影響は熱処理のそれほどではないが、延伸倍率が大きくなれば密度の時間的変化が少なくなることが認められた。

(3) 密度に及ぼす熱処理温度の影響

熱処理温度による密度の変化を知るために未延伸試料、延伸試料について測定した結果を第5図に示した。このときの密度の時間的変化は少ないから最初の測定値を採用した。第5図によると未延伸、延伸試料共に180°Cまでの密度の変化は少ないが180°Cをこすと急激に増大しはじめる。同様な現象が未延伸皮膜について片岡¹²⁾や河合¹³⁾によって報告さ

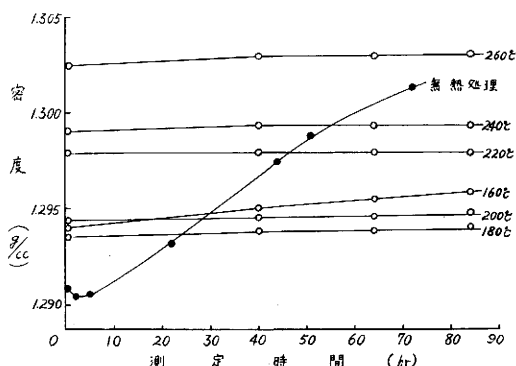


Fig. 3. Density vs. measuring time on the various heat treated triacetate films.

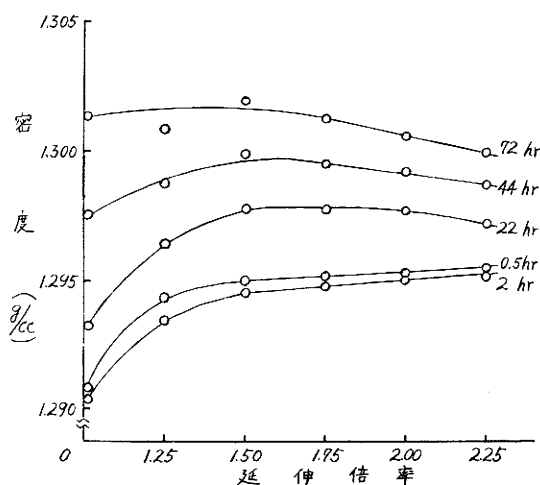


Fig. 4. Density vs. draw ratio on various measuring times.

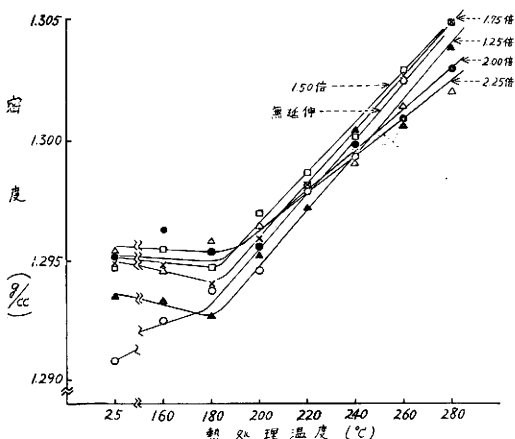


Fig. 5. Density vs. heat-treatment temperature on the various drawn triacetate films.

れている。このことはセルロース・トリアセテートは180°C以上の温度で熱処理する事により結晶化が起るためではないかと考えられる。しかし熱処理温度と共に密度の増大する傾向は延伸倍率によって異なり、延伸倍率の大きいものほど密度の増大する割合が少なくなる傾向が認められる。セルロース・トリアセテートは180°Cからセグメントの運動がかなり自由となり、結晶性の配置に落着きやすくなるものと考えられるが、延伸倍率の大きい試料はかなり分子が配向していて密度も比較的大きいからセグメントの運動が束縛されて熱処理温度の影響が比較的少ないものと考えられる。

(4) 延伸熱処理皮膜のX線写真

2.0 倍に延伸して各種温度で熱処理した試料のX線図を第6図に示した。いずれもトリアセター

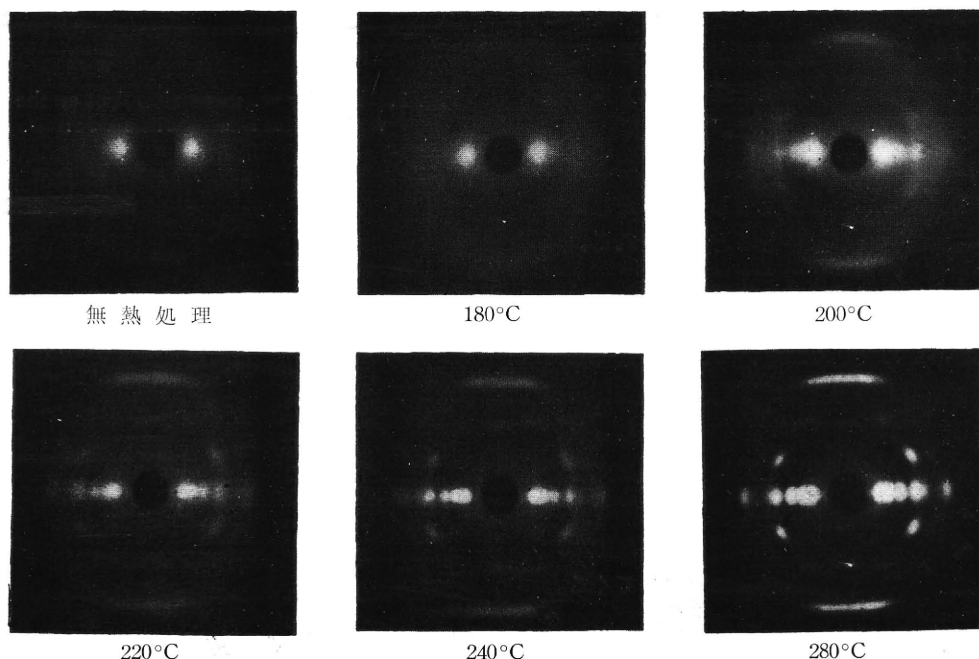


Fig. 6. X-ray photographs of the 2-fold drawn triacetate films heat-treated at various temperatures.

トⅡ¹⁰⁾の結晶の繊維図型を示している。熱処理温度の影響は、無熱処理から180°C熱処理まではX線図にあまり変化していないことが分るが、200°C以上の温度では明らかに結晶化する事が認められる。すなわち赤道線上の主要な干渉点が処理温度の上昇と共に明確に分離し、また層線上の干渉点も明瞭となってくる。

(5) X線による結晶化度の測定

X線的に結晶化度を求めるために、例えば2.0倍に延伸し280°Cで熱処理した試料の赤道線上における回折強度曲線を第7図に示した。この曲線において結晶部分の干渉強度と非結晶部分の干渉強度とに分離する事が出来れば結晶化度を求める事が出来る¹⁴⁾。いま x を結晶化度とし、 $x=1$ のとき、すなわち完全結晶による干渉強度を A_{cr} とし、また $x=0$ とき、すなわち完全非晶による干渉強度を A_{am} とすれば、各種熱処理試料につき測定された結晶部分及び非結晶部分の干渉強度 I_{cr} 及び I_{am} は、おののおのについて

$$I_{cr} = x \cdot A_{cr} \quad , \quad I_{am} = (1 - x) \cdot A_{am} \quad \dots\dots\dots (7)$$

となり、(7)式から

$$I_{cr} = A_{cr} - \left(\frac{A_{cr}}{A_{am}} \right) \cdot I_{am}, \quad I_{am} = A_{am} - \left(\frac{A_{am}}{A_{cr}} \right) \cdot I_{cr} \dots\dots\dots (8)$$

なる式が成立する。縦軸に I_{cr} , 横軸に I_{am} をとって, 各種熱処理試料につき求めた I_{cr} , I_{am} の

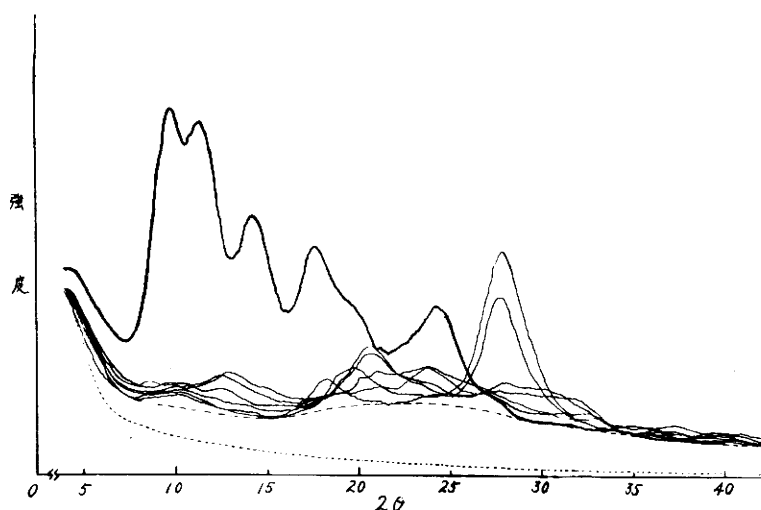


Fig. 7. X-ray diffraction curves of 280°C heat-treated triacetate film on various azimuths obtaining the diffraction curve of the amorphous part.

折強度曲線において結晶性, 非結晶性部分を分離した⁷⁾。すなわち実験方法の項に述べたように回折角 $2\theta = 4^\circ \sim 42^\circ$ において方位角 ϕ が $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で各半径方向に干渉強度を測定したが, 例えば 280°C 熱処理試料についての結果は第 7 図のようであった。ここで非結晶部分は配向しておらず, そのために非結晶部分の干渉強度は一定 2θ においては ϕ に無関係に一定であるとし, 各 ϕ 方向の一定 2θ における干渉強度のうち最低の強度が非結晶干渉強度に対応すべきものであるとした。すなわち得られた各 ϕ 方向の干渉強度曲線の各 2θ の最低部分を結ぶ曲線を非結晶干渉強度曲線とした。

この様な考え方から求められた第 7 図の非結晶干渉強度曲線と横軸との間の面積において空気の散乱及び非干渉性散乱について補正を行った面積を非結晶干渉強度 I_{am} とした。また赤道

第 1 表 2.0 倍延伸, 各種熱処理トリアセート皮膜の I_{tot} , I_{cr} , I_{am} , 密度及び結晶化度

熱処理温度 (°C)	I_{tot}	I_{cr}	I_{am}	密度 (g/cc)	結晶化度 (%)
無熱処理	218	100	118	1.295 ₇	30.8
160	213	97	117	1.296 ₄	29.7
180	212	88	124	1.295 ₂	27.0
200	230	119	111	1.296 ₉	36.7
220	231	132	99	1.300 ₈	40.5
240	240	148	92	1.301 ₈	45.5
260	246	151	95	1.302 ₇	46.4
280	248	157	89	1.305 ₂	48.8

線上の干渉強度曲線と横軸との間の面積から I_{am} と空気の散乱及び非干渉性散乱による面積とを引いた面積を結晶干渉強度 I_{cr} とした。各試料について求めた全干渉強度 I_{tot} , 結晶干渉強度 I_{cr} , 非結晶干渉強度 I_{am} を第 1 表に示した。また I_{cr} , I_{am} の関係をグ

各点を, プロットする事によって, (8) 式を満足する関係直線がえられる。この直線を延長する事によってグラフの裁片から A_{cr} , A_{am} を求め (7) 式に代入して結晶化度が求められる。

ところで結晶部分, 非結晶部分の干渉強度 I_{cr} , I_{am} を求めなければならない。我々は 2.0 倍延伸し, 各種温度で熱処理したトリアセート皮膜につき, 桜田・温品の方法によりそれぞれの X 線回

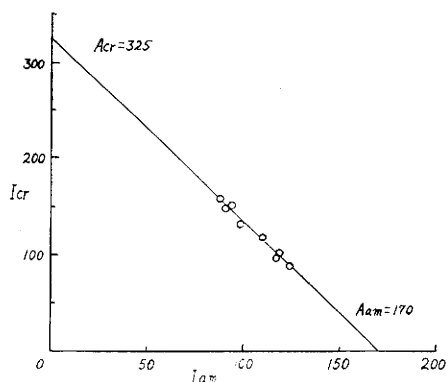


Fig. 8. I_{cr} vs. I_{am} obtaining A_{cr} and A_{am} .

ラフに示したのが第8図である。このグラフにおいて、縦軸と横軸の裁片からAcr, Aamを求め、 $Acr=325$, $Aam=170$ を得た。この値を(7)式に代入して結晶化度を求め密度と共に第1表に示した。

(6) 結晶化度に及ぼす熱処理温度の影響

2.0 倍に延伸した試料皮膜についての熱処理温度と結晶化度との関係を第9図に示した。180°C以上の熱処理温度では結晶化度は処理温度が高くなるにつれて増加し、最高の結晶化度は約50%で280°C熱処理試料である。180°Cの熱処理温度では結晶化度は無熱処理より数%低下している。そして無熱処理試料の結晶化度は30%であり比較的高い、これは試料を2.0 倍に延伸してあるためと考えらる。

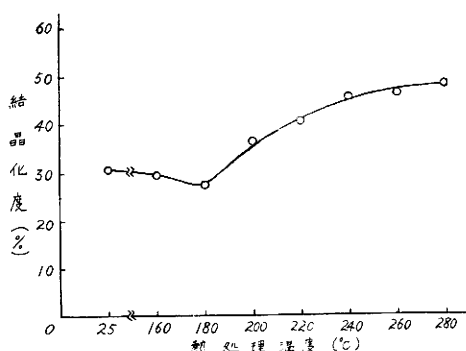


Fig. 9. Degree of crystallinity vs. heat treatment temperature on the 2-fold drawn triacetate film.

(7) 密度と結晶化度との関係

以上のようにして測定したセルロース・トリアセート皮膜の密度とX線の結晶化度との関係を示したのが第10図である。試料のX線の結晶化度は30~50%の範囲にあり、この範囲では密度と直線関係にあって、密度から求める結晶化度とX線の結晶化度とが比例することを示している。

一方、密度と結晶化度との間には次のような関係がある⁸⁾。

$$\frac{1}{d} = \frac{x}{d_{cr}} + \frac{(1-x)}{d_{am}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

d : 試料の密度

d_{cr} : 完全結晶の密度

d_{am} : 完全非晶の密度

x : 結晶化度

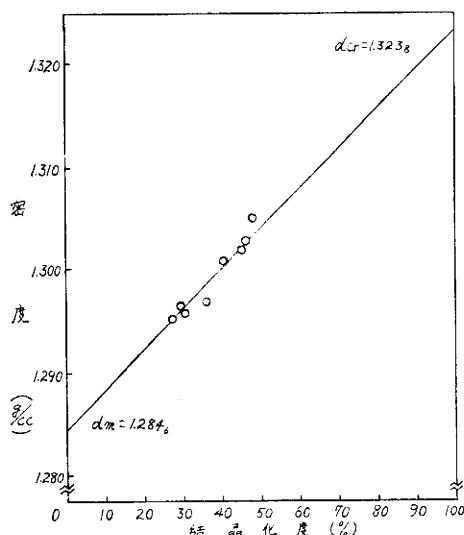


Fig. 10. Density vs. degree of crystallinity obtaining the densities of the crystalline and amorphous parts.

求められる。そのためには第10図の直線を結晶化度100%及び0%に外捜して完全結晶の密度d_{cr}, 完全非晶の密度d_{am}を求めると、

$$d_{cr} = 1.323_g \quad d_{am} = 1.284_g$$

が得られるから、これらの値を利用して密度から結晶化度が求められるわけである。またこれらの値は須賀井・香川⁶⁾が求めた値d_{cr}=1.330, d_{am}=1.302とかなり一致している。

他方において結晶部分の密度はX線的に単位胞から計算される。従来セルロース・トリアセートの結晶型IIの単位胞の決定は浅田³⁾, Dulmage⁴⁾, Spragueによってなされ、結晶部分の密度d_{cr}について、

$$\text{浅田 } d_{cr}=1.333_g, \text{ Dulmage } d_{cr}=1.296_g, \text{ Sprague } d_{cr}=1.348$$

が与えられているが、これらの数値はかなり異なっている。我々の測定した値は、その中間にあり浅田の値に近い。我々の値は密度-結晶化度の直線を外捜によって求めたものであり、その精度はある程度考慮しなければならないが、このように文献値と一致していることから、我々が使用した

結晶化度の測定法が密度によって裏付けられたこととなる。

総 括

ZnCl₂ を触媒とする気相法で作製されたトリアセテート皮膜に延伸、熱処理を行い、処理試料の密度を密度勾配管法により、又結晶化度をX線回折法により求め、次の結論を得た。

(1) 密度測定用液体としては、トルエレー四塩化炭素よりも、ベンゼン—四塩化炭素の方が適当であった。

(2) 密度勾配管において、熱処理試料の密度は時間的に変化しないが、無熱処理試料では延伸の有無にかかわらず、一旦最低値を示し、次の直線的に増加し平衡値には達しない。そして最初密度が減少するので時間0 (試料投入後 0.5 hr) に外捜した値を試料の密度とした。

(3) 延伸無熱処理試料の密度は延伸倍率とともに増大するが、とくに0~1.5倍において急激に増大し、1.5~2.25倍ではほとんど増大しない。

(4) 無延伸、延伸試料とも熱処理温度によって密度が変化する。180°C迄の熱処理では密度の増加は少なく、180°C以上では温度とともに増大する。この密度の増大する傾向は延伸倍率の大きいものほど小さくなる傾向が認められた。

(5) 2.0倍に延伸した試料につきX線回折強度曲線から求めた結晶化度は無熱処理試料で30%であるが、熱処理温度が180°C以上では処理温度とともに増大し、最高の結晶化度は280°C熱処理の場合でその値は50%であった。

(6) X線的に求めた結晶化度は30~50%であって、この範囲では密度とX線の結晶化度との間に直線関係が認められ、この直線を外捜することによって完全結晶、完全非晶トリアセテートの密度が決定された。そしてこれらの値を用いることにより密度的にも、X線的にも同一の結晶化度が求められることが証明された。

終わりにX線測定につき御教示を頂いた福井大学教授黒川正隆博士、ならびに種々御便宜をはかっていただいた伴技官に深く感謝する。また本研究は昭和37年度高分子学会北陸支部研究発表会で発表した。

文 献

- 1) 木戸、鈴木; 繊維誌投稿中
- 2) Hess, Trogus; Ztschr. Physik. Chem., **B5**, 161 (1929)
桜田、森田; 工化, **41**, 800 (1948)
Stoll; Text. Res. J., **25**, 650 (1955)
- 3) 浅田; 繊維素工業, **19**, 241 (1943)
- 4) Dulmage; J. Polymer Sci, **26**, 277 (1957)
- 5) Sprague, Riley, Noether; Text. Res. J., **28**, 275 (1958)
- 6) 須賀井、香川; 工化, **61**, 605 (1958)
- 7) 桜田、温品、森; 高分子化学, **12**, 302 (1955)
温品; 「高分子実験学講座 (2)」, 68 (1958)
- 8) 田所、香西; 高分子, **7**, 679 (1958)
- 9) Tung, Taylor; J. Polymes Sci., **17**, 441 (1955) **19**, 598 (1956) **21**, 144 (1956)
- 10) Hermans; J. Polymer Sci., **4**, 709 (1949)
- 11) 木戸、鈴木; 繊維誌, **15**, 447 (1959)
- 12) 片岡; 繊維工業試験所集報, **40**, 1 (1958)
- 13) 前田、齊藤、河合; 工化, **61**, 609 (1958)
- 14) 温品; 「高分子実験学講座 (2)」, 46 (1958)